

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 10/00, 4/24, 4/69		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/19115 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Mai 1997 (29.05.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05070		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 1996 (18.11.96)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 195 43 294.0 21. November 1995 (21.11.95) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): ROHDE, Wolfgang [DE/DE]; Fritz-Ober-Strasse 21, D-67346 Speyer (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: PHILLIPS CATALYSTS REDUCED WITH ORGANIC COMPOUNDS AND POSSESSING SHORT INDUCTION TIMES			
(54) Bezeichnung: MIT ORGANISCHEN VERBINDUNGEN REDUZIERTE PHILLIPS-KATALYSATOREN MIT KURZER INDUKTIONSZEIT			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to catalyst systems suitable for the polymerisation of ethylene and alk-1-enes and containing as active components the following: A) a chromium-containing component obtainable by reduction of an oxidised Phillips catalyst with organic compounds selected from the group comprising the linear C₄-C₁₀ or cyclic C₃-C₁₀ alkenes with at least one internal C=C double bond, 1,3 butadiene, C₂-C₁₀ alkynes and C₁-C₁₀ aldehydes; and optionally B) an organo-metal compound of an element from the first, second, third or fourth main groups or second subsidiary group of the periodic table.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft Katalysatorsysteme, welche für die Polymerisation von Ethylen und Alk-1-enen geeignet sind, enthaltend als aktive Bestandteile A) eine chromhaltige Komponente, erhältlich durch die Reduktion eines oxidierten Phillips-Katalysators mit organischen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der linearen C₄- bis C₁₀- oder cyclischen C₃- bis C₁₀-Alkene mit mindestens einer internen C=C-Doppelbindung, des 1,3-Butadiens, der C₂- bis C₁₀-Alkine und der C₁- bis C₁₀-Aldhyde, und gegebenenfalls B) eine Organometalverbindung der ersten, zweiten, dritten oder vierten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Amenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Mit organischen Verbindungen reduzierte Phillips-Katalysatoren
mit kurzer Induktionszeit

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme, welche für die Polymerisation von Ethylen und Alk-1-enen geeignet sind, enthaltend als aktive Bestandteile

10

A) eine chromhaltige Komponente, erhältlich durch die Reduktion eines Phillips-Katalysators mit organischen Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der linearen C₄- bis C₁₀- oder cyclischen C₃-bis C₁₀-Alkene mit mindestens einer internen C=C-Doppelbindung, des 1,3-Butadiens, der C₂- bis C₁₀-Alkine und der C₁- bis C₁₀-Aldehyde,

15

und gegebenenfalls

20

B) eine Organometallverbindung der ersten, zweiten, dritten oder vierten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente.

25

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der eingangs definierten Katalysatorsysteme durch Beladung eines porösen anorganischen Feststoffs mit einer Chromverbindung, Oxidation des so erhältlichen Feststoffs und Behandlung des oxidierten Feststoffs mit einem Reduktionsmittel, ein Verfahren zur Herstellung von Poly(alk-1-enen) durch Polymerisation von Alk-1-enen in Gegenwart eines reduzierten Phillips-Katalysatorsystems, sowie die Poly(alk-1-ene), erhältlich durch Polymerisation von Alk-1-enen in Gegenwart des eingangs definierten Katalysatorsystems.

35

Olefinpolymerisations-Katalysatoren auf der Basis von auf porösen Feststoffen fixierten, oxidierten Chromverbindungen, sogenannte Phillips-Katalysatoren, sind bekannt und werden vor allem für die Polymerisation von Ethylen oder die Copolymerisation von Ethylen mit Alk-1-enen eingesetzt. Die Polymerivate sind wichtige

40

Ausgangsstoffe zur Herstellung von Folien und Formkörpern aller Art.

45

Oxidativ erhaltene, körnige Phillips-Katalysatoren sind im allgemeinen innerhalb einer bestimmten Zeitspanne, meist einige Minuten, nicht polymerisationsaktiv, auch wenn sie bereits mit dem Monomeren im Kontakt sind. Erst nach einer sogenannten Induk-

tionsperiode beginnt die Polymerisation und die Katalysatorkörner können sich mit einer schützenden Polymerhülle umgeben.

Innerhalb der Induktionsperiode werden aber schon sehr viele 5 ungeschützte Katalysatorkörner durch die, im Polymerisationsreaktor herrschenden, Scherkräfte zerrieben. Dieser Katalysatorabrieb führt zu unerwünschtem Polymerfeinstaub im Polymerisat.

Insbesondere bei Gasphasenwirbelschichtreaktoren beobachtet man 10 darüber hinaus, daß der zerriebene Katalysator aus dem Wirbelbett in das Kreisgassystem hineingetragen wird und erst dort anfängt zu polymerisieren, was wiederum zu unerwünschten Polymerablagerungen in Kühlern etc. führt.

15 Die Induktionsperiode kann verkürzt werden, so daß sich das Katalysatorkorn schneller mit einer Polymerschutzhülle überziehen kann, wenn man die oxidativ erhaltenen Katalysatoren mit Kohlenmonoxid (Inorg. Nucl. Chem. Lett. (1968), 4, 393) oder mit Wasserstoff (J. Polym. Sci., Part A1, (1970), 8, 2637) reduziert.

20 Nachteilig an beiden Methoden ist aber, daß die Reduktionsmittel im großen Überschuß eingesetzt werden müssen und ihre Reaktionsprodukte, Kohlendioxid und Wasser, Katalysatorgifte sind. Weiterhin führt die hohe Toxizität von Kohlenmonoxid und die große 25 Explosivität von Wasserstoff bei der großtechnischen Polymerisation zu erheblichem Sicherheitsaufwand.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, die oben genannten Nachteile zu überwinden und vor allem Katalysator-30 systeme für die Alk-1-enpolymerisation zur Verfügung zu stellen, welche eine kurze Induktionsperiode haben und sich wenig aufwendig herstellen lassen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Katalysatorsysteme, ein 35 Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatorsysteme, ein Verfahren zur Herstellung von Poly(alk-1-enen) unter Verwendung der definierten Katalysatorsysteme, sowie die Poly(alk-1-ene) gefunden.

40 Die Vorstufe der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme ist in der Regel ein üblicher, oxidativ herstellter Phillips-Katalysator, wie er beispielsweise in DE-A 25 40 279 oder EP-A 0 429 937 beschrieben ist.

45 Vereinfachend dargestellt wird er im allgemeinen durch Tränken einer Trägersubstanz mit einer chromhaltigen Lösung, wie Chrom(III)nitrat in Wasser oder Methanol, Chrom(III)acetat in

Wasser oder Methanol oder Chrom(VI)oxid in Wasser, Verdampfen des Lösungsmittels und Erhitzen des Feststoffs unter oxidierenden Bedingungen, beispielsweise in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, auf 400 bis 1000°C erhalten. Diese Oxidation kann in Gegenwart geeigneter Fluorierungsmittel, beispielsweise Ammoniumhexafluorsilikat, erfolgen.

Das Trägermaterial ist üblicherweise ein poröser anorganischer Feststoff der noch Hydroxygruppen enthalten kann. Beispiele für diese Feststoffe, die im übrigen dem Fachmann bekannt sind, sind Aluminiumoxid, Siliziumdioxid (Silicagel), Titandioxid oder deren Mischoxide, oder Aluminiumphosphat. Weitere geeignete Trägermaterialien können durch Modifizierung der Porenoberfläche mit Verbindungen der Elemente Bor (BE-A-861,275), Aluminium (DE-A 36 35 710), Silizium (EP-A 0 166 157), Phosphor (DE-A 36 35 710) oder Titan (US 4 284 527) erhalten werden. Das Trägermaterial kann unter oxidierenden oder nicht-oxidierenden Bedingungen bei Temperaturen von 200 bis 1000°C, gegebenenfalls in Gegenwart von Fluorierungsmitteln, wie Ammoniumhexafluorsilikat, behandelt werden.

Die für die Reduktion der oxidativ hergestellten Phillips-Katalysatoren geeigneten organischen Verbindungen sind lineare C_4 - bis C_{10} - oder cyclische C_3 - bis C_{10} -Alkene mit mindestens einer internen $C=C$ -Doppelbindung, 1,3-Butadien, C_2 - bis C_{10} -Alkine oder C_1 - bis C_{10} -Aldehyde.

Als interne $C=C$ -Doppelbindungen werden solche bezeichnet, welche vicinal mit Kohlenstoffatomen substituiert sind.

Die jeweilige, für die Stoffgruppe charakteristische funktionelle Gruppe kann in einem Molekül auch mehrfach enthalten sein; dies gilt zum Beispiel für Diene und Polyene. Weiterhin sind auch Verbindungen geeignet, welche verschiedene funktionelle Gruppen haben, beispielsweise olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Aldehyde oder olefinisch substituierte Alkine.

Des weiteren sind auch Stoffmischungen der jeweiligen Reinsubstanzen geeignet zum Beispiel Alkin/Alken, Alken/Aldehyd, Alkin/Aldehyd.

Ethylen und C_3 - bis C_{10} -Alk-1-ene sind keine geeigneten Reduktionsmittel im Sinne der Erfindung.

Gut geeignete Alkene sind lineare oder auch verzweigte, C₄- bis C₁₀-Alkene mit mindestens einer internen C=C-Doppelbindung, wie E- oder Z-2-Buten, E- oder Z-2-Penten, E- oder Z-2-Hexen, E- oder Z-3-Hexen, 2,3-Dimethyl-2-Buten oder auch 5 aromatisch substituierte Alkene wie E- oder Z-Stilben. Weiterhin eignen sich cyclische oder multicyclische Alkene mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen wie Cyclopropen, Cyclobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen sowie Diene, beispielsweise 2,4-Hexadien (jeweils die E- und Z-Isomere), 1,4-Cyclooctadien (jeweils die 10 E- und Z-Isomere), Norbornadien, 1,3-Cyclopentadien, 4,7-Methylen-4,7,8,9-tetrahydroinden (Dicyclopentadien), Cyclo-dodeca-1,5,9-trien (jeweils E- und Z-Isomere).

Vorzugsweise verwendet man 2,3-Dimethyl-2-Buten, Cyclohexen oder 15 Norbornen als interne Alkene.

Gut geeignete Alkine sind solche mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und terminalen oder internen Dreifachbindungen oder beides, wie Ethin, Propin, 1-Butin, 2-Butin, 1-Hexin, 2-Hexin, 3-Hexin; Vor-20 zugsweise verwendet man Monoalkine wie Propin, 1-Butin, 1-Hexin, 2-Hexin, 3-Hexin insbesondere 1-Hexin.

Auch die sonst als Katalysatorgifte fungierenden Aldehyde sind als Reduktionsmittel gut geeignet, wie C₁- bis C₁₀-Aldehyde 25 beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Pentanal, Hexanal, Benzaldehyd, Pivaldehyd. Vorzugsweise verwendet man Formaldehyd.

Das molare Verhältnis Reduktionsmittel:Chrom des zu reduzierenden 30 Phillips-Katalysators liegt üblicherweise im Bereich von 0,05:1 bis 500:1, vorzugsweise 0,1:1 bis 50:1, insbesondere 0,5:1 bis 5,0:1.

Die Reduktionsmittel können auch in beliebiger Mischung eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis im allgemeinen nicht kritisch ist.

Die Reduktion des Phillips-Katalysators kann in Suspension oder 40 in der Gasphase durchgeführt werden.

Als Suspensionsmittel eignen sich C₄- bis C₈-Alkane wie Isobutan, Isopentan, n-Pantan, n-Hexan, n-Heptan oder n-Octan.

Die Reduktionstemperatur in Suspension liegt im allgemeinen im 45 Bereich von 10 bis 200°C, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 100°C.

Der Druck bei der Reduktion des Phillips-Katalysators in Suspension liegt üblicherweise im Bereich von 100 bis 5000 kPa, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 2000 kPa.

- 5 Sehr gut geeignet für die Reduktion der Phillips-Katalysatoren ist das Gasphasenverfahren, insbesondere für die Herstellung von Katalysatoren, die trocken zur Polymerisation verwendet werden können.
- 10 Bei der Gasphasenreduktion wird im allgemeinen der zu reduzierende Phillips-Katalysator in einem Wirbelbettreaktor mit einem inerten Trägergasstrom, beispielsweise Stickstoff oder Argon, gewirbelt.
- 15 Der Trägergasstrom wird üblicherweise mit dem Reduktionsmittel beladen, wobei unter Normalbedingungen flüssige Reduktionsmittel vorzugsweise einen Dampfdruck unter Normalbedingungen von mindestens 0,1 kPa haben.
- 20 Die Reduktionstemperatur im Wirbelschichtverfahren liegt üblicherweise im Bereich von 10 bis 1000°C, vorzugsweise 10 bis 800°C, insbesondere 10 bis 600°C. In der Regel führt man die Gasphasenreduktion im Druckbereich von 0,1 bis 5000 kPa, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 1000 kPa und insbesondere im Bereich 25 von 50 bis 200 kPa durch.

In bevorzugten Ausführungsformen können die Reduktionen in der Gasphase oder Suspension nicht nur bei einer festgelegten Temperatur sondern vorteilhaft innerhalb eines Temperatur-30 programms mit variabler Temperaturführung ausgeführt werden.

Hierzu bringt man den zu reduzierenden Phillips-Katalysator mit dem Reduktionsmittel bei niedriger Temperatur in Kontakt und erhöht die Temperatur z.B. linear mit Heizraten von 35 0,5°C bis 50°C/min vorzugsweise 1 bis 10°C/min. Temperaturstart- und Endwerte liegen üblicherweise im Bereich von 10 bis 1000°C, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 800°C und insbesondere im Bereich von 10 bis 600°C.

40 Besonders günstige Temperaturen für die Gasphasenreduktion von Phillips-Katalysatoren mit den erfindungsgemäßen Reduktionsmitteln liegen im Bereich von 150 bis 300°C, insbesondere im Bereich von 200 bis 300°C.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich sehr gut für die Polymerisation und Oligomerisation von Alk-1-enen vorzugsweise C₂- bis C₁₀-Alk-1-enen wie Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen oder 1-Decen.

5

Insbesondere kann Ethylen homopolymerisiert oder mit C₃- bis C₁₀-Alk-1-enen copolymerisiert werden, so zum Beispiel mit Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen oder 1-Decen oder Mischungen dieser Comonomeren, wobei das Mischungsverhältnis nicht kritisch 10 ist.

Der chemisch gebundene Comonomerengehalt der Ethylen/Alk-1-en-copolymerate, gemessen mit der Methode der ¹³C-NMR-Spektroskopie (J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. (1989) C29 15 (2/3)), liegt üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 2 mol-% vom Alk-1-en abgeleiteten Einheiten.

Der Schmelzflußindex der Poly(alk-1-ene), gemessen nach DIN 53735, bei 190°C, 21,6 kg Auflagegewicht, beträgt im allgemeinen 20 0,1 bis 40 g/10 min., vorzugsweise 2 bis 25 g/10 min.

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem erhältlichen Polymerivate zeichnen sich gegenüber den mit üblichen Phillips-Katalysatoren oder mit Kohlenmonoxid-reduzierten Phillips-Katalysatoren erhältlichen Polymerisaten durch erhöhte mittlere Molekulargewichte M_w aus. Sie liegen für die erfindungsgemäßen Polymerivate im allgemeinen im Bereich von 200 000 bis 25 000 000, gemessen mit der Methode der Gelpermeations-chromatographie (GPC) bei 135°C in 1,2,4-Trichlorbenzol (Poly-30 ethylenstandard).

Die Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n der erfindungsgemäßen Polymerivate, gemessen mit der Methode der GPC wie oben beschrieben, liegt üblicherweise im Bereich von 7 bis 100.

35

Die Polymerisationen der Alk-1-ene können in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen bekannten Verfahren, wie Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphase oder Gasphasenwirbelschichtverfahren, kontinuierlich oder auch dis-40 kontinuierlich durchgeführt werden. Als Lösungsmittel oder Suspensionsmittel können inerte Kohlenwasserstoffe, wie iso-Butan, oder aber die Monomeren selbst verwendet werden.

45

Der Druck beträgt im allgemeinen 100 bis 10000 kPa, vorzugsweise 1000 bis 6000 kPa und die Temperatur liegt im allgemeinen im Bereich von 10 bis 150°C, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 125°C.

5

Besonders gut geeignete Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren sind das Suspensionsverfahren und das Gasphasenwirbelschichtverfahren.

10 Zur Steuerung der Molekulargewichte kann vorteilhaft Wasserstoff als Reglersubstanz bei der Polymerisation eingesetzt werden. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Polymerisation der Alk-1-ene mit den erfindungsgemäßen reduzierten Katalysatoren in Gegenwart von Organometallverbindungen der ersten, zweiten, 15 dritten oder vierten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente durchzuführen. Gut geeignete derartige Verbindungen sind homoleptische C₁- bis C₁₀-Alkyle des Lithiums, Bors, Aluminiums oder Zinks wie n-Butyllithium, Triethylbor, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trihexylaluminium, 20 Trioctylaluminium und Diethylzink. Ferner sind auch noch C₁- bis C₁₀-Dialkylaluminiumalkoxide wie Diethylaluminiummethoxid gut geeignet. Besonders bevorzugt ist n-Butyllithium als Organometallverbindung. Auch Mischungen der oben beschriebenen Organometallverbindungen sind im allgemeinen gut geeignet, wobei das 25 Mischungsverhältnis nicht kritisch ist.

Das molare Verhältnis Organometallverbindung:Chrom liegt üblicherweise im Bereich von 0,1:1 bis 50:1, vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 50:1

30

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme zeichnen sich durch eine geringe Induktionsperiode bei der Alk-1-enpolymerisation aus. Es war nicht zu erwarten, daß die erfindungsgemäßen Reduktionsmittel, die sonst eher als Katalysatorgifte bekannt sind,

35 Katalysatorsysteme mit guten Eigenschaften liefern.

Die mit den erfindungsgemäßen Katalysatorsystemen erhältlichen Polymerisate von Alk-1-enen haben im allgemeinen hohe Molekulargewichte Mw. Sie lassen sich vorteilhaft zu Folien und Formkörper 40 weiterverarbeiten.

Beispiele

Die in den folgenden Beispielen beschriebenen Polymerisationen 45 wurden mit einem Phillips-Katalysator ausgeführt, welcher nach der in DE-A 25 40 279, insbesondere Beispiel, beschriebenen Vorschrift hergestellt wurde. Der Katalysator wurde bei 750°C in

Luft aktiviert und danach mit den jeweiligen Reduktionsmitteln reduziert (siehe Tabellen).

Beispiel 1, 2 und Vergleichsbeispiel V1

5

Homo-Polymerisation von 1-Hexen mit in Suspension vorreduzierten Katalysatoren

Zur Polymerisation von 1-Hexen wurden jeweils 5 g Phillips-Katalysator in 100 ml getrocknetem Heptan suspendiert. Nach dem Aufheizen auf 90°C wurde das jeweilige Reduktionsmittel bezogen auf den Chrom-Gehalt des Katalysators im Molverhältnis von 1:1 hinzugefügt und 1 h lang gerührt. Schließlich wurden jeweils 20 ml 1-Hexen in den Reaktor gegeben und die Polymerisation bei 90°C durchgeführt. Die Polymerisation wurde nach 10 Minuten durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Der Katalysator wurde durch Filtrieren abgetrennt, das Filtrat im Vakuum eingeengt und die Polymerausbeute durch Auswaage des Eindampfrückstandes bestimmt. (Ergebnisse siehe Tabelle 1). V1 wurde mit einem Phillips-Katalysator, der nicht vorreduziert wurde, durchgeführt.

Tabelle 1: Suspensionsreduktion und 1-Hexenpolymerisation

25	Beispiel	Reduktionsmittel (ml/mmol)	Umsatz (%) 1-Hexen zu Poly(1-Hexen) nach 10 Minuten
	1	Cyclohexen (0,10/1)	33,4
30	2	Norbornen (0,09/1)	48,2
	V1	-	30,4

Beispiele 3 bis 7

35 Polymerisation von 1-Hexen mit in der Gasphase vorreduzierten Phillips-Katalysatoren

Die Reduktion der Phillips-Katalysatoren erfolgte in einem Wirbelbettreaktor. Zunächst wurden 20 g des oxidiativ hergestellten Katalysators im Argon-Strom gewirbelt. Sodann wurde das Reduktionsmittel bezogen auf den Chrom-Gehalt des Katalysators im Molverhältnis von 1:1 über einen zweiten Argon-Strom in den Hauptstrom zugemischt und 15 min. bei 23°C mit dem Katalysator gewirbelt. Anschließend wurden die Katalysatoren innerhalb von 45 10 Minuten auf die in Tabelle 2 angegebenen Temperaturen erhitzt.

Die Katalysatoren wurden bei diesen Temperaturen eine Stunde lang im Argon-Wirbelstrom belassen.

Die so erhältlichen Katalysatoren wurden dann analog Beispiel 1 5 zur Polymerisation von 1-Hexen eingesetzt (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Gasphasenreduktion und 1-Hexenpolymerisation

10	Beispiel	Reduktionsmittel (g, mmol)	Heiztemperatur (°C)	Umsatz (Gew.-%) 1-Hexen zu Poly(1-Hexen)
	3	Norbornen(0,36/3,8)	200	62,3
15	4	Cyclohexen(0,31/3,8)	200	70,5
	5	2,3-Dimethyl-2-Buten (0,34/3,8)	200	51,9
	6	1-Hexin(0,31/3,8)	200	51,1
	7a)	Formaldehyd (0,44/14,7)	300	63,8

20 a) Chrom : Formaldehyd = 1:4

Die Beispiele 3 bis 7 zeigen, daß die in der Gasphase vor-reduzierten Katalysatoren eine höhere Produktivität als der nicht-vorreduzierte Katalysator aus dem Vergleichsbeispiel V1 25 besitzen. Aus den Beispielen 6 und 7 wird ersichtlich, daß auch mit Alkinen oder Formaldehyd, die gemeinhin als Katalysatorgifte gelten, aktive Katalysatoren erhalten werden können.

Der in der Tabelle angegebene Umsatz von 1-Hexen zu Poly(1-Hexen) 30 in Gew.-% korreliert mit der Katalysatorproduktivität (Umsatz pro Zeiteinheit) und mit der Induktionsperiode der Katalysatoren. Eine geringe Induktionsperiode bedeutet hohen Umsatz und vice versa.

35 Beispiele 8 bis 11 und Vergleichsbeispiel V2

Polymerisation von Ethylen mit in der Gasphase reduzierten Phillips-Katalysatoren

40 Die Reduktion der Katalysatoren erfolgte nach dem in den Beispielen 4 und 7 beschriebenen Verfahren.

In einem 1 l Stahlautoklav wurden 500 ml Isobutan und 20 ml (20 mmol) n-Butyllithium 1 M in Hexan vorgelegt, auf 90°C 45 aufgeheizt und Ethylen bis zu einem Gesamtenddruck von 4000 kPa

10

dosiert. Bei einigen Versuchen wurde Wasserstoff mit einem Anfangspartialdruck von 300 kPa dosiert.

Dann wurden 100 mg des reduzierten Phillips-Katalysators dosiert 5 und es wurde 90 Minuten lang polymerisiert. Nach Verminderung des Autoklavendrucks auf Umgebungsdruck wurde das Polymerisat isoliert.

Unter der in Tabelle 3 angegebenen Induktionszeit versteht man 10 die Zeitspanne von der Dosierung des Katalysators in den Polymerisationsautoklav bis zu dem Zeitpunkt an dem die ersten zwei Normliter Ethylen im Autoklav verbraucht waren.

Die Produktivität des Katalysators P/K bezieht sich auf die Menge 15 isoliertes Polymerisat/Menge reduziertem Phillips-Katalysator in g.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 3: Gasphasenreduktion und Ethylenpolymerisation

Beispiel	Reduktionsmittel	H ₂ -Partialdruck (kPa)	Induktionszeit (min)	P/K (g/g)	M _w	M _n
8	Cyclohexen	3,0	11	2267	—	—
9	Cyclohexen	—	12	2250	821.255	32.503
10	Formaldehyd	—	14	1262	804.134	25.463
11	Formaldehyd	3,0	10	1603	—	—
V2	CO	3,0	20	1201	384.299	33.539

12

Die Beispiele zeigen, daß die Induktionsperioden bis zur ersten Ethylenaufnahme bei den erfindungsgemäß reduzierten Katalysatoren der Beispiele 8 bis 11 gegenüber dem Vergleichsbeispiel V2 ver-
5 kürzt worden sind. Außerdem wird gezeigt, daß das Polyethylen aus den Versuchen der Beispiele 9 bis 10 höhere Molekulargewichte Mw als das Polyethylen aus dem Vergleichsbeispiel V2 besitzt.

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Katalysatorsysteme, welche für die Polymerisation von Ethylen
5 und Alk-1-enen geeignet sind, enthaltend als aktive Bestandteile
 - A) eine chromhaltige Komponente, erhältlich durch die Reduktion eines Phillips-Katalysators mit organischen
10 Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der linearen C₄- bis C₁₀- oder cyclischen C₃- bis C₁₀-Alkene mit mindestens einer internen C=C-Doppelbindung, des 1,3-Butadiens, der C₂- bis C₁₀-Alkine und der C₁- bis C₁₀-Aldehyde,
15 und gegebenenfalls
 - B) eine Organometallverbindung der ersten, zweiten, dritten oder vierten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des
20 Periodensystems der Elemente.
2. Katalysatorsysteme nach Anspruch 1, wobei die organischen Verbindungen ausgewählt werden aus der Gruppe der linearen C₄- bis C₁₀- oder cyclischen C₃- bis C₁₀-Monoalkene mit interner C=C-Doppelbindung, C₂- bis C₁₀-Monoalkine und C₁- bis C₁₀-Monoaldehyde.
25
3. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen gemäß Anspruch 1 oder 2 durch
30
 - a) Beladung eines porösen anorganischen Feststoffs mit einer Chromverbindung,
 - b) Oxidation des so erhältlichen Feststoffs und
35
 - c) Behandlung des oxidierten Feststoffs mit einem Reduktionsmittel,
 - d) gegebenenfalls Zusatz einer Organometallverbindung der ersten, zweiten, dritten oder vierten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente,
40

dadurch gekennzeichnet, daß man als Reduktionsmittel organische Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der linearen C₄- bis C₁₀- oder cyclischen C₃- bis C₁₀-Alkene mit mindestens einer internen C=C-Doppelbindung, des 1,3-Butan-

14

diens, der C₂- bis C₁₀- Alkine und der C₁- bis C₁₀-Aldehyde verwendet.

4. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen nach
5 Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reduktions-
mittel organische Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der
linearen C₄- bis C₁₀- oder cyclischen C₃- bis C₁₀-Monoalkene
mit interner C=C-Doppelbindung, C₂- bis C₁₀-Monoalkine und C₁-
bis C₁₀-Monoaldehyde verwendet.
- 10 5. Verfahren zur Herstellung von Poly(alk-1-enen) durch
Polymerisation von Alk-1-enen in Gegenwart eines reduzierten
Phillips-Katalysatorsystems, dadurch gekennzeichnet, daß man
als reduziertes Phillips-Katalysatorsystem eines gemäß An-
spruch 1 oder 2 verwendet.
- 15 6. Poly(alk-1-ene) erhältlich durch Polymerisation von
Alk-1-enen in Gegenwart eines Katalysatorsystems gemäß
Anspruch 1 oder 2.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 96/05070A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F10/00 C08F4/24 C08F4/69

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 000 751 A (SCHULZE KURT) 21 February 1979	1,2
A	see claim and examples	3-6
A	US 4 547 479 A (JOHNSON MARVIN M ET AL) 15 October 1985	1-5
X	see claims and column 5, lines 10-28	6

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

26 February 1997

Date of mailing of the international search report

11.03.97

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mergoni, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No
PCT/EP 96/05070

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0000751 A	21-02-79	DE 2734928 A JP 54026985 A US 4180481 A	22-02-79 28-02-79 25-12-79
US 4547479 A	15-10-85	US 4640964 A	03-02-87

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internat : Albenzeichen

PCT/EP 96/05070

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F10/00 C08F4/24 C08F4/69

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 000 751 A (SCHULZE KURT) 21. Februar 1979	1,2
A	siehe Patentanspruch und Beispiele	3-6
A	US 4 547 479 A (JOHNSON MARVIN M ET AL) 15. Oktober 1985	1-5
X	siehe Ansprüche und Spalte 5, Zeilen 10-28	6

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Februar 1997

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

11.03.97

Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mergoni, M

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat : Aktenzeichen

PCT/EP 96/05070

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0000751 A	21-02-79	DE 2734928 A JP 54026985 A US 4180481 A	22-02-79 28-02-79 25-12-79
US 4547479 A	15-10-85	US 4640964 A	03-02-87